

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

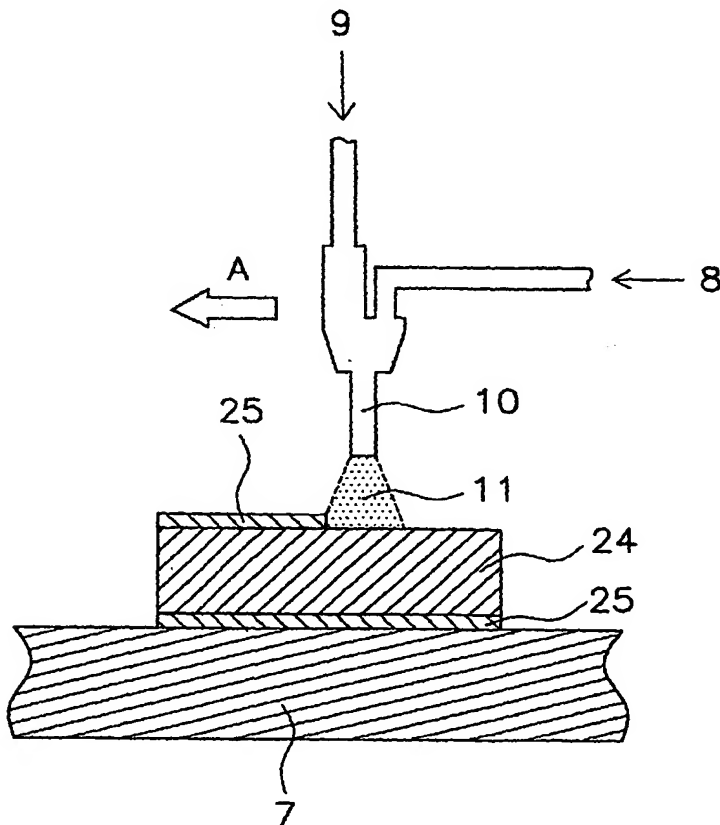
(10) 国際公開番号
WO 2004/034758 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H05K 3/46 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒617-8555 京都府 長岡京市 天神2丁目 26番10号 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010609
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 22 日 (22.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-297837
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齋藤 善史 (SAITO, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒617-8555 京都府 長岡京市 天神2丁目 26番10号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CERAMIC MULTILAYER BOARD

(54) 発明の名称: セラミック多層基板の製造方法



(57) Abstract: Composite laminate (1) comprising unfired ceramic laminate (4) and, superimposed on both major surfaces thereof, ceramic green sheets for shrinkage inhibition (5) which will not be sintered at the firing temperature of the unfired ceramic laminate (4) but lower than the sintering temperature of the unfired ceramic laminate (4). Thereafter, the ceramic green sheets for shrinkage inhibition (5) are removed through the first removing step wherein water and compressed air are applied to the ceramic green sheets for shrinkage inhibition (5) to thereby remove portions remaining unreacted with the glass components of the ceramic laminate (4), the second removing step wherein ceramic powder, water and compressed air are applied so as to remove any residue remaining unremoved in the first removing step and the third removing step whereon the ceramic multilayer board having undergone the first and second removing steps is subjected to ultrasonic cleaning.

(57) 要約: 未焼成のセラミック積層体 4 の両主面に、未焼成のセラミック積層体 4 の焼成温度では焼結しない収縮抑制用セラミックグリーンシー

ト 5 が備えられた複合積層体 1 を、未焼成のセラミック積層体 4 の焼結温度より高く、かつ収縮抑制

[続葉有]



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

用セラミックグリーンシート 5 の焼結温度より低い温度で焼成した後、収縮抑制用セラミックグリーンシート 5 に水および圧縮空気を吹き付けて未焼成のセラミック積層体 4 のガラス成分と反応していない部分を除去する第 1 除去工程と、セラミック粉末、水および圧縮空気を吹き付けて第 1 除去工程で除去しきれなかった残留物を除去する第 2 除去工程と、第 1、第 2 除去工程を経たセラミック多層基板を超音波洗浄する第 3 除去工程とにより、収縮抑制層用セラミックグリーンシート 5 を除去する。

明細書

セラミック多層基板の製造方法

5

技術分野

本発明は、半導体デバイスやチップコンデンサ等を実装するためのセラミック多層基板の製造方法に関する。

10 背景技術

半導体デバイスやチップコンデンサ等を実装するためのセラミック多層基板を製造するには、基板用セラミックグリーンシートを積層して未焼成のセラミック積層体を作製し、これを焼成することが行われている。しかしながら、未焼成のセラミック積層体をそのまま焼成すると、焼成時に未焼成のセラミック積層体が収縮し、寸法誤差が生じてしまう。

15

そこで、たとえば、特開平4-243978号公報に記載されているように、未焼成のセラミック積層体の両主面に未焼成のセラミック積層体の焼成温度では焼結しない収縮抑制用セラミックグリーンシートを配置し、未焼成のセラミック積層体の焼結温度より高く、かつ収縮抑制用セラミックグリーンシートの焼結温度より低い温度で焼成した後、収縮抑制用セラミックグリーンシートを除去することが行われている。

20

収縮抑制用セラミックグリーンシートを除去する具体的な方法として、WO99/56510号公報に記載されている方法が知られている。ここでは、第1の方法として、圧縮空気とともにセラミック粉末を吹き付ける方法、第2の方法として、圧縮空気とともに水を吹き付ける方法、第3の方法として、圧縮空気とともにセラミック粉末および水とを混合したものを吹き付ける方法が挙げられている。

25

しかしながら、上記の第1、2、3の各方法を個別的に用いると、以下のような問題が生じる。

まず、第1の方法では、セラミック粉末の吹き付けスポットが小さいため、グリーンシートの除去処理能力が低く、また処理範囲に関する位置精度も高くないため、処理むらが発生する可能性がある。その結果、収縮抑制用セラミックグリーンシートを均一に除去することが困難となる。さらに、吹き付けられるセラミック粉末および除去された収縮抑制用セラミックグリーンシートの粉末を集塵するための装置が大型となり、大規模な設備が必要となるためコストが高くなる。

30

次に、第2の方法を用いると、収縮抑制用セラミックグリーンシートの大半を除去

することが可能である。しかし、この方法では、次のような場合に収縮抑制用セラミックグリーンシートを除去できないことがある。つまり、未焼成のセラミック積層体にガラスが含まれている場合には、焼成により、未焼成のセラミック積層体のガラス成分と収縮抑制用セラミックグリーンシートのセラミック成分とが結合し、反応層が生じることがある。圧縮空気とともに水を吹き付けるだけでは、このような反応層は十分に除去できない。

さらに、第3の方法によると、圧縮空気とともにセラミック粉末を吹き付ける方法に比べて、グリーンシートを均一に除去することができる。また、圧縮空気とともに水のみを吹き付ける方法に比べて、その除去能力は高い。しかしながら、この方法においては、吹き付けられるセラミック粉末を再利用するためには、吹き付けられるセラミック粉末として、収縮抑制用セラミックグリーンシートのセラミック粉末と平均粒径が近いもの、あるいは同等のものを使用する必要がある。なぜなら、吹き付けられるセラミック粉末の粒径が収縮抑制用セラミックグリーンシートのセラミック粉末の粒径より大きいと、収縮抑制用セラミックグリーンシートのセラミック粉末をフィルターにて除去することが困難となり、使用時間の経過に従い、吹き付けられるセラミック粉末の平均粒径が変化するためである。この結果、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去状態が変化するため、均一な処理が困難となる。逆に、吹き付けられるセラミック粉末が収縮抑制用セラミックグリーンシートのセラミック粉末の粒径より小さい場合、フィルターで収縮抑制用セラミックグリーンシートのセラミック粉末を取り除くことはできる。しかし、極端に平均粒径の違うセラミック粉末を使用しないと、吹き付けられるセラミック粉末の一部もフィルターにより除去されることになり、使用時間の経過に従い、吹き付けられるセラミック粉末の平均粒径が変化する。この結果、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去状態が変化するため、均一な処理が困難となる。

本発明は、上述した従来の状況に鑑みてなされたものであり、収縮抑制用セラミックグリーンシートを利用してセラミック多層基板を製造するに際し、収縮抑制用セラミックグリーンシートを均一に除去することができる方法を提供することを目的としている。

30 発明の開示

すなわち、本発明は、複数の基板用セラミックグリーンシートを積層してなる未焼成のセラミック積層体と、前記未焼成のセラミック積層体の少なくとも一方主面に配置され、前記未焼成のセラミック積層体の焼成温度では実質的に焼結しない収縮抑制用セラミックグリーンシートと、からなる複合積層体を準備する工程と、前記複合積

層体を、前記未焼成のセラミック積層体が焼結する温度であって、前記収縮抑制用セラミックグリーンシートが焼結する温度より低い温度で焼成する工程と、焼成後の前記複合積層体から、焼成工程を経た収縮抑制用セラミックグリーンシートを除去する工程と、を備えるセラミック多層基板の製造方法であって、前記収縮抑制用セラミックグリーンシートを除去する工程は、前記焼成工程を経た前記複合積層体の主面上の収縮抑制用セラミックグリーンシートに、液状物（特に水）および圧縮ガス（特に圧縮空気）を吹き付ける第1除去工程と、前記第1除去工程を経た前記セラミック多層基板の前記主面に、セラミック粉末、液状物（特に水）および圧縮ガス（特に圧縮空気）を吹き付ける第2除去工程と、を備えるセラミック多層基板の製造方法を提供するものである。

また、本発明のセラミック多層基板の製造方法は、前記第1除去工程、前記第2除去工程に続く第3除去工程として、前記セラミック多層基板を超音波洗浄する工程をさらに備えるものであることが望ましい。あるいは、前記第1除去工程、前記第2除去工程に続く第3除去工程として、前記セラミック多層基板の主面に、液状物（特に水）および圧縮ガス（特に空気）を吹き付ける工程をさらに備えるものであることが望ましい。

本発明にかかるセラミック多層基板の製造方法によれば、収縮抑制用セラミックグリーンシートに、液状物および圧縮ガスを吹き付ける第1除去工程によって、主に収縮抑制用セラミックグリーンシートのうちセラミック多層基板のガラス成分と反応していない部分を除去することができ、次いで、セラミック粉末、液状物および圧縮ガスを吹き付ける第2除去工程によって、第1除去工程で除去しきれなかった残留物の大半を除去することができる。さらに、超音波洗浄を行なう、あるいは、液状物および圧縮ガスを吹き付ける第3除去工程によって、第2除去工程で除去しきれなかった残留物、および第2除去工程で吹き付けられたセラミック粉末を除去することができる。これによって、収縮抑制用セラミックグリーンシートを均一に除去することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明にかかるセラミック多層基板を示す概略断面図である。

図2は、本発明にかかるセラミック多層基板の製造方法を示す概略工程図である。

図3は、本発明にかかるセラミック多層基板の製造方法を示す概略工程図である。

図4は、本発明にかかるセラミック多層基板上のくし歯型電極を示す概略断面図である。

図5は、セラミック多層基板上の電極におけるマイグレーションを示す模式図であ

る。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を望ましい実施形態にしたがって説明する。

5 (第1の実施形態)

1. 複合積層体を作製し、焼成する工程

図1に示すように、複合積層体1は、複数の基板用セラミックグリーンシート2および導体層3を積層してなる未焼成のセラミック積層体4の両主面に、収縮抑制用セラミックグリーンシート5を積層、圧着したものである。また、複合積層体1の内部
10 にはビア導体6が形成され、高さ位置の異なる導体層3を接続している。なお、収縮抑制用セラミックグリーンシート5は、一方主面にのみ設けられていてもよい。

基板用セラミックグリーンシート2は、たとえば、セラミック粉末にバインダー、可塑剤および溶剤を加えて、ボールミルやアトラクターなどで混合してスラリーとし、そのスラリーをドクターブレード法などの方法により25~200 μ m程度のシート
15 状に成形したものを用いることができる。

基板用セラミックグリーンシートに用いられるセラミック粉末としては、いわゆるLTCC (Low Temperature Co-Fired Ceramic) 粉末を使用することができる。たとえば、結晶化温度600~1000 $^{\circ}$ Cの結晶化ガラス、あるいはその結晶化ガラスにアルミナ、ジルコン、ムライト、コージェライト、アノーサイト、シリカなどのセラ
20 ミックフィラーを添加したものを用いることができる。また、バインダーとしては、たとえば、ポリビニルブチラール、メタアクリルポリマー、およびアクリルポリマーなどを用いることができる。可塑剤としては、たとえば、フタル酸の誘導体などを用いることができる。溶剤としては、たとえば、アルコール類、ケトン類および塩素系有機溶剤などを用いることができる。

25 導体層3は、いわゆる表面導体層および内部導体層を含むものであり、たとえば、Ag、Cuなどの金属粉末を含む導体ペーストを、スクリーン印刷により基板用セラミックグリーンシート2上に印刷することにより形成される。また、複合積層体1に備えられるビア導体6は、たとえば、基板用セラミックグリーンシート2に設けられたビアホールに、前記導体ペーストを充填することにより形成される。

30 収縮抑制用セラミックグリーンシート5は、基板用セラミックグリーンシート2と同様の製造方法により作製される。ただし、その焼結温度は、基板用セラミックグリーンシート2が焼結する温度より高いものである。たとえば、基板用セラミックグリーンシート2としてその焼結温度が1100 $^{\circ}$ C以下のものを用いる場合には、収縮抑制用セラミックグリーンシート5に含まれるセラミック粉末として、たとえばアルミ

ナ、酸化ジルコニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、ムライト、酸化マグネシウム、炭化ケイ素などを用いることができる。これらのセラミック粉末の平均粒径は0.5～4 μmが好適である。粒径が粗いと、基板用セラミックグリーンシートに対する収縮制御力が弱くなることがあり、また、得られるセラミック多層基板の表面が粗くなることもある。

なお、未焼成のセラミック積層体4の両主面に、収縮抑制用セラミックグリーンシート5を両側から加圧密着させる際、加圧密着させる圧力は10～200 MPa、温度は40℃～90℃であることが好ましい。

次に、複合積層体1を焼成し、両主面に収縮抑制用セラミックグリーンシート5を備えたセラミック多層基板を作製する。このときの焼成温度は、未焼成のセラミック積層体4、すなわち基板用セラミックグリーンシートが焼結する温度であって、かつ、収縮抑制用セラミックグリーンシート5の焼結温度より低い温度である必要がある。すなわち、収縮抑制用セラミックグリーンシートは焼成時に焼結しない、つまり、収縮抑制用セラミックグリーンシートは焼成収縮しないので、セラミック積層体の平面方向への収縮が抑制される。これは、焼成時にセラミック積層体から染み出てきたガラス成分と収縮抑制用セラミックグリーンシートとが反応し、その界面で反応層が形成されることによるものと考えられる。したがって、セラミック積層体に設けられた導体パターンは、焼成処理を経ても、その位置精度が保持され、また、その断線が生じにくい。

2. 第1除去工程

次に、複合積層体を焼成した後、収縮抑制用セラミックグリーンシートに、液状物を圧縮ガスとともに吹き付ける。なお、この時点で、収縮抑制用セラミックグリーンシートは、バインダー等の有機成分が焼失しており、ポーラスな状態となっている。ここで、液状物としては、酸性水溶液、アルカリ水溶液、有機溶剤なども使用できるが、耐環境性やコスト効率を考慮すると、特に水が望ましい。また、圧縮ガスとしては、窒素ガスなども使用できるが、コスト効率を考慮すると、特に圧縮空気が望ましい。

液状物を圧縮ガスとともに吹き付ける方法としては、たとえば、図2に示すように、ブラストノズルを用いた方法が挙げられる。すなわち、まず、支持台7に焼成工程を経たセラミック多層基板24を載置する。次に、セラミック多層基板24の一方主面に備えられた収縮抑制用セラミックグリーンシート25に封入物8（ここでは水）を圧縮ガス9で加速しながら吹き付ける。この際、ブラストノズルの吐き出し口であるノズル10からは、水8および圧縮ガス9の混合体11が吐き出される。次に、ノズル10を図中矢印A方向に順次走査しながら、連続して混合体11を吹き付ける。

この際、圧縮ガスの圧力は147～539 kPaが望ましい。147 kPa以下で処理すると、吹き付け圧力が低すぎて、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去処理能力が劣り、生産性の低下につながる。逆に、539 kPa以上で処理すると、圧力によりノズル10の劣化が早まり、また圧縮ガス9の消費量が多くなり、ランニングコストが高くなるとともに、セラミック多層基板24を損傷することがある。ここで、圧縮ガスの圧力とは、吹き付け前の配管内での圧力である。

なお、第1除去工程を実施すると、混合体11の圧力により、収縮抑制用セラミックグリーンシート25のうち、主に、セラミック多層基板24のガラス成分と反応していない部分が除去される。この結果、第1除去工程を経た段階においては、セラミック多層基板24の両主面には、主に、収縮抑制用セラミックグリーンシート25とセラミック多層基板24のガラス成分とが反応した反応層が残留物として残る。また、セラミック多層基板24のガラス成分と反応していない収縮抑制用セラミックグリーンシート25の未反応部分が、第1除去工程において除去されず、残留物として残ることもある。なお、図2においては、収縮抑制用セラミックグリーンシート25が除去された状態が誇張されて図示されており、収縮用セラミックグリーンシート25の残留物は図示されていない。

この第1除去工程にて回収される粉末は、実質的に収縮抑制用セラミックグリーンシートによるセラミック粉末だけなので、これを効率良く回収し、特に収縮抑制用セラミックグリーンシートに用いられるセラミック粉末として、再利用することができる。

3. 第2除去工程

次に、第1除去工程を経たセラミック多層基板の両主面に、圧縮ガスとともにセラミック粉末および液状物を吹き付ける。この方法としては、たとえば、第1除去工程の説明箇所所示した方法と同様に、プラストノズルを用いて吹き付ける方法が挙げられる。図2において、封入物8としてセラミック粉末と水の混合物が注入され、ノズル10からはセラミック粉末、水および圧縮空気の混合体が吐き出される。ここでも、液状物としては、酸性水溶液、アルカリ水溶液、有機溶剤なども使用できるが、耐環境性やコスト効率を考慮すると、特に水が望ましい。圧縮ガスとしては、窒素ガスなども使用できるが、コスト効率を考慮すると、特に圧縮空気が望ましい。

この際の圧縮ガスの圧力は98～343 kPaが望ましい。98 kPa以下で処理すると、吹き付け圧力が低すぎて、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去処理能力が劣り、生産性の低下につながる。343 kPa以上で処理すると、表面導体層とセラミック多層基板との界面にクラックが発生しやすい状況となり、導体層と複合積層体との接着強度の低下を招き、めっき工程において導体層の剥離などの不具合を

生じることがある。また、このときの圧力は、第1除去工程時の圧力よりも小さいことが望まれる。すなわち、第2除去工程では、セラミック粉末を砥粒として使用しているため、ここでの圧縮空気の圧力が第1除去工程時の圧力よりも大きいと、セラミック多層基板の表面性、特に、セラミック多層基板の表面導体層の表面性を劣化させることがある。

また、吹き付けられるセラミック粉末の平均粒径は $9.5 \sim 40 \mu\text{m}$ が望ましい。平均粒径が $9.5 \mu\text{m}$ より小さいセラミック粉末を使用すると、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去処理能力が劣るため、生産性の低下につながる可能性がある。逆に、平均粒径が $40 \mu\text{m}$ より大きいセラミック粉末を使用すると、吹き付け時の衝突力が大きく、導体層と複合積層体との界面にクラックが発生しやすい状況となり、接着強度の低下を招き、めっき工程での導体層の剥離などの不具合を生じることがある。さらに、粒径が大きいために、特に配線の間隔が狭い部分の処理が不均一となりやすいなどの問題も発生する。

第2除去工程を実施して、液状物（特に水）、セラミック粉末および圧縮ガス（特に圧縮空気）の物理的作用により、セラミック多層基板の両主面のうち、第1除去工程で除去しきれなかった微量の残留物の大半が除去される。なお、この第2除去工程にて回収される粉末は、実質的に、水とともに吹き付けられたセラミック粉末だけなので、これを効率良く回収し、特に吹き付けるためのセラミック粉末として再利用することができる。

4. 第3除去工程

次に、第1、第2除去工程を経たセラミック多層基板を超音波洗浄する。

この工程では、図3に示すように、洗浄槽12に洗浄液13を入れ、洗浄槽12中に備えられた洗浄カゴ14に被洗浄物であるセラミック多層基板24を入れ、超音波発振器15に接続されている超音波振動子16を使用して洗浄液13中に超音波を照射する。なお、洗浄液としては、メチレンクロライド水溶液やトリクロロエチレン水溶液等が挙げられる。

この際、セラミック多層基板24は洗浄カゴ14に立てて収納するほうが、両面同時に処理することができるため望ましい。この工程では、第1、第2除去工程で除去しきれなかった残留物、および第2除去工程で吹き付けられて表面に残留したセラミック粉末が除去される。

超音波洗浄を行う際の振動子周波数は $40 \sim 100 \text{kHz}$ が望ましい。 40kHz 以下で処理すると、キャビテーション力が強いため、処理中の基板の振れが大きくなり、薄い基板になると基板が割れてしまう場合がある。また、振動子発振部分に近い部分では導体層へのダメージも大きく、導体層が破壊されることもある。さらに、キ

キャビテーション力が強くなると、セラミック層および導体層のポーラスな部分に入り込んでしまったセラミック粉末の除去能力が低下し、これが原因となり、めっきの不均一性や異常析出といった問題が生じることがある。100kHz以上で処理すると、キャビテーション力が極端に弱くなり、セラミック多層基板の表面に残留したセラミック粉末（吹き付けられたセラミック粉末）等の除去効果が弱くなり、生産性の低下につながることもある。

また、超音波振動子の単位面積あたりの出力は0.2～2.0W/cm²であることが望ましい。0.2W/cm²以下で処理すると、セラミック多層基板の表面に残留したセラミック粉末（吹き付けられたセラミック粉末）等の除去効果が弱くなり、生産性の低下につながることもある。逆に2.0W/cm²以上で処理すると、処理中の基板の振れが大きくなり、薄い基板になると割れてしまう場合がある。また、振動子発振部分に近い部分では導体層へのダメージも大きく、導体層が破壊されてしまう場合もある。さらに、セラミック層および導体層のポーラス部分に入り込んだセラミック粉末の除去能力が低下し、これが原因となり、めっきの不均一性や異常析出といった問題が生じることがある。

超音波洗浄を実施して、キャビテーションの物理的作用と洗浄剤の化学的作用により、セラミック多層基板24の主面上において、第2除去工程で除去しきれなかった残留物、および第2除去工程で吹き付けられたセラミック粉末が除去される。

（第2の実施形態）

上述した第1の実施形態と同様に、両主面に収縮抑制用セラミックグリーンシートを備えた複合積層体を作製し、第1、第2除去工程を実施する。

4' . 第3除去工程

第1、第2除去工程を経たセラミック多層基板に、液状物を圧縮ガスとともに吹き付ける。この方法としては、実施形態1の第1除去工程において行われたブラストノズルを用いた方法が挙げられる。ここでも、液状物としては、酸性水溶液、アルカリ水溶液、有機溶剤などを使用できるが、耐環境性やコスト効率を考慮すると、特に水が望ましい。圧縮ガスとしては、窒素ガスなども使用できるが、コスト効率を考慮すると、特に圧縮空気が望ましい。

この際、圧縮ガスの圧力は147～539kPaが望ましい。147kPa以下で処理すると、吹き付け圧力が低すぎて、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去処理能力が劣り、生産性の低下につながる。逆に、539kPa以上で処理すると、圧力によりノズル10の劣化が早まり、また圧縮ガス9の消費量が多くなり、ランニングコストが高くなるとともに、セラミック多層基板24を損傷することがある。また、このときの圧力は、第2除去工程時の圧力よりも大きいとが望まれる。すなわち、

ここでの圧縮空気の圧力が第2除去工程時の圧力よりも小さいと、第2除去工程時にセラミック多層基板の表面にめり込んだセラミック粉末（吹き付けられたセラミック粉末）を除去することが難しくなる。

5 実施例

以下、本発明を具体的な実施例に基づき説明する。

（実施例1）

まず、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO を含む結晶化ガラス粉末と、アルミナ粉末とを等重量比率で混合した混合粉末100重量部に、ポリビニルブチラール15重量部、イソプロピルアルコール40重量部、およびトロール20重量部を加え、ボールミルで24時間混合してスラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により、厚さ120 μm のセラミックグリーンシートを作製し、基板用セラミックグリーンシートを作製した。

次に、所定の位置にAgペーストをスクリーン印刷することにより、前記基板用セラミックグリーンシートに塗布し、くし歯型電極を形成した。図4に示すように、くし歯型電極17は、第1の端子18に形成された第1の電極指18aと第2の端子19に形成された第2の電極指19aとが基板用セラミックグリーンシート2上で対向するように形成されたものであり、第1の電極指18aと第2の電極指19aの幅は100 μm 、第1の電極指18a、第2の電極指19a間の間隔は100 μm である。

次に、平均粒径1.8 μm のアルミナ粉末100重量部に、ポリビニルブチラール15重量部、イソプロピルアルコール40重量部、およびトロール20重量部を加え、ボールミルで24時間混合してスラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により、厚さ120 μm のセラミックグリーンシートを作製し、収縮抑制用セラミックグリーンシートを作製した。

次に、基板用セラミックグリーンシートを6枚、基板用セラミックグリーンシートの両主面に収縮抑制用セラミックグリーンシートをそれぞれ1枚ずつ積層し、圧力150MPa、温度60℃で加圧圧着し、複合積層体を作製した。

次に、方向における単位長さあたりの反り量が0.05%以下の平坦度を有する気孔率70%のアルミナ基板よりなるトレイ上に置き、温度600℃で3時間加熱した後、温度900℃で1時間加圧することによって、基板用セラミックグリーンシートを焼結させた。

次に、第1除去工程として、セラミック多層基板の両主面に備えられた収縮抑制用セラミックグリーンシートに、水を表1に示した147～539kPaの各圧縮空気とともに120秒間吹き付けを行った。

次に、第2除去工程として、第1除去工程を経たセラミック多層基板上の残留物に、水および表1に示した平均粒径 $9.5 \sim 40 \mu\text{m}$ の各アルミナ粉末を $98 \sim 343 \text{ kPa}$ の各圧縮空気とともに120秒間吹き付けを行った。

次に、第3除去工程として、第1、第2除去工程を経たセラミック多層基板に、表1に示した超音波振動子周波数 $40 \sim 100 \text{ kHz}$ 、超音波振動子の単位あたりの出力 $0.2 \sim 2.0 \text{ W/cm}^2$ で300秒間超音波洗浄を行った。

以上の工程を経て、試料番号1～8のセラミック多層基板を作製した。

(比較例1)

実施例1における作製条件と同様の条件で、複合積層体を作製、焼成した後、第2除去工程を経ないで、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去を行なった。すなわち、第1除去工程として、セラミック多層基板の両主面に備えられた収縮抑制用セラミックグリーンシートに、水を 539 kPa の圧縮空気とともに120秒間吹き付けを行った後、第3除去工程として、超音波振動子周波数 40 kHz 、超音波振動子の単位面積あたりの出力 0.2 W/cm^2 で300秒間超音波洗浄を行った。以上の工程を経て、比較例1のセラミック多層基板を作製した。

(比較例2)

実施例1と条件で複合積層体を作製、焼成して、20個の試料を準備した。この20個の試料について、第1除去工程を経ないで、第2および第3除去工程を実施して、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去を行なった。第2除去工程として、前記セラミック多層基板の両主面に備えられた収縮抑制用セラミックグリーンシートの両主面に、水と平均粒径 $9.5 \mu\text{m}$ のアルミナ粉を 98 kPa の圧縮空気とともに120秒間吹き付けを行った後、第3除去工程として、20個の基板を超音波振動子周波数 40 kHz 、超音波振動子の単位面積あたりの出力 0.2 W/cm^2 で300秒間超音波洗浄を行った。20個の試料について、第2、第3の除去工程を1個目から20個目まで1個ずつ順番に実施した。以上の工程を経て、比較例2a(1個目)のセラミック多層基板、比較例2b(20個目)のセラミック多層基板を作製した。

実施例1、比較例1、2において作製された各セラミック多層基板の各試料(試料番号1～8、比較例1、比較例2a、2b)の外観について、除去むらのないものを○、除去むらのあるものを×として、表1に示す。

次に、各セラミック多層基板の各試料に、パラジウム触媒を付与し、その後洗浄してくし歯型電極部にパラジウムの触媒核を形成し、その後無電解ニッケルめっき処理を行うことにより、くし歯型電極部にニッケルめっきを施した。くし歯型電極に $85^\circ\text{C} \cdot 85\% \text{ RH}$ の条件下で1000時間50Vの電圧を印加し、絶縁抵抗の測定を行った。その測定結果を表1に示す。

表 1

試料番号	第1除去工程	第2除去工程		第3除去工程		基板外観	絶縁抵抗値 LogIR (Ω)
	圧力 (kPa)	平均粒径 (μm)	圧力 (kPa)	周波数 (KHz)	出力 (W/cm ²)		
No. 1	147	9.5	98	40	0.2	○	≥ 9
No. 2	539	9.5	98	40	0.2	○	≥ 9
No. 3	147	9.5	343	40	0.2	○	≥ 9
No. 4	147	40	98	40	0.2	○	≥ 9
No. 5	147	40	343	40	0.2	○	≥ 9
No. 6	147	9.5	98	40	2.0	○	≥ 9
No. 7	147	9.5	98	100	0.2	○	≥ 9
No. 8	147	9.5	98	100	1.0	○	≥ 9
比較例1	539	処理なし		40	0.2	×	≤ 5
比較例2a	処理なし (1個目)	9.5	98	40	0.2	○	≥ 9
比較例2b	処理なし (20個目)	9.5	98	40	0.2	×	≤ 5

(実施例 2)

- 5 前記実施例 1 と同様に、両主面に収縮抑制用セラミックグリーンシートを備えたセラミック多層基板を作製し、表 2 に示した条件で、第 1、第 2 除去工程を実施した。

次に、第 3 除去工程として、第 1、第 2 除去工程を経たセラミック多層基板に、表 2 に示した水を 147~539 kPa の各圧縮空気とともに 120 秒間吹き付けを行った。

- 10 以上の工程を経て、表 2 に示す試料番号 9~14 のセラミック多層基板を作製した。
(比較例 3)

前記実施例 2 の説明箇所であげた作製条件と同様の条件に従い、複合積層体を作製、焼成した後、第 2 除去工程を経ないで、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去を行なった。すなわち、第 1 除去工程として、セラミック多層基板の両主面に備えられた収縮抑制用セラミックグリーンシートに、水を 539 kPa の圧縮空気とともに
15 120 秒間吹き付けを行った後、第 3 除去工程として、水を 147~539 kPa の圧縮空気とともに 120 秒間吹き付けを行った。以上の工程を経て、比較例 3 のセラミック多層基板を作製した。

(比較例 4)

- 20 前記実施例 2 の説明箇所であげた作製条件と同様の条件に従い、複合積層体を作製、

焼成して、20個の試料を準備した。この20個の試料について、第1除去工程を経ないで、第2、第3除去工程を実施して、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去を行なった。第2除去工程として、前記セラミック多層基板の両主面に備えられた収縮抑制用セラミックグリーンシートの両主面に、水と平均粒径9.5 μ mのアルミナ粉を98kPaの圧縮空気とともに120秒間吹き付けを行った後、第3除去工程として、20個の基板に水を147~539kPaの圧縮空気とともに120秒間吹き付けを行った。20個の試料について、第2、第3の除去工程を1個目から20個目まで1個ずつ順番に実施した。以上の工程を経て、比較例4a(1個目)のセラミック多層基板、比較例4b(20個目)のセラミック多層基板を作製した。

上記実施例2、比較例3、4において作製された各セラミック多層基板の各試料(試料番号9~14、比較例3、比較例4a、4b)の外観について、除去むらのないものを○、除去むらのあるものを×として、表2に示す。

次に、各セラミック多層基板の各試料に、パラジウム触媒を付与し、その後洗浄してくし歯型電極部にパラジウムの触媒核を形成し、その後無電解ニッケルめっき処理を行うことにより、くし歯型電極部にニッケルめっきを施した。くし歯型電極に85℃・85%RHの条件下で1000時間50Vの電圧を印加し、絶縁抵抗の測定を行った。その測定結果を表2に示す。

表2

試料番号	第1除去工程	第2除去工程		第3除去工程	基板外観	絶縁抵抗値 LogIR (Ω)
	圧力 (kPa)	平均粒径 (μ m)	圧力 (kPa)	圧力 (kPa)		
No. 9	147	9.5	98	147	○	≥ 9
No. 10	539	9.5	98	147	○	≥ 9
No. 11	147	9.5	343	147	○	≥ 9
No. 12	147	40	98	147	○	≥ 9
No. 13	147	40	343	147	○	≥ 9
No. 14	147	9.5	98	539	○	≥ 9
比較例3	539	処理なし		539	×	≤ 5
比較例4a	処理なし (1個目)	9.5	98	539	○	≥ 9
比較例4b	処理なし (20個目)	9.5	98	539	×	≤ 5

以上のように、本実施例によれば、収縮抑制用セラミックグリーンシートをむらなく除去することができ、かつ、良好な絶縁抵抗値を維持することができた。

一方、比較例1においては、除去むらの外観があり、絶縁抵抗値は、LogIRが

5 以下となった。

比較例 2 においては、1 個目のセラミック多層基板については除去むらの外観はなかったが、20 個目のセラミック多層基板については除去むらの外観がみられ、絶縁抵抗値は、1 個目のセラミック多層基板では Log I R が 9 以上となったが、20 個目のセラミック多層基板では Log I R が 5 以下となった。すなわち、第 2 除去工程を繰り返すことにより、収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去能力が低下することが明らかになった。

比較例 3 においては、除去むらの外観があり、絶縁抵抗値は、 Log I R が 5 以下となった。

10 比較例 4 においては、1 個目のセラミック多層基板については除去むらの外観はなかったが、20 個目のセラミック多層基板については除去むらの外観がみられ、絶縁抵抗値は、1 個目のセラミック多層基板では Log I R が 9 以上となったが、20 個目のセラミック多層基板では Log I R が 5 以下となった。すなわち、第 2 除去工程を繰り返すことにより収縮抑制用セラミックグリーンシートの除去能力が低下することが明らかになった。

比較例 1、3 および比較例 2、4 の 20 個目のセラミック多層基板について絶縁抵抗値が低下したのは以下の理由による。図 5 に示すように、セラミック多層基板 34 の表面に収縮抑制用セラミックグリーンシートの残留物 20 が存在するため、くし歯型電極の電極 17 の端面 17a に収縮抑制用セラミックグリーンシートの残留物 20 に覆われる部分ができる。その結果、くし歯型電極の電極 17 の端面 17a にニッケルめっき 21 が施されない部分が生じる。残留物 20 はポーラスであるため、めっき 21 が施されない部分で Ag のマイグレーションが矢印方向に発生し、その結果、絶縁抵抗値が低下する。

25 産業上の利用可能性

以上のように、本発明のセラミック多層基板の製造方法は、寸法精度の高いセラミック多層基板を効率良く製造するのに適している。

請求の範囲

1. 複数の基板用セラミックグリーンシートを積層してなる未焼成のセラミック積層体と、前記未焼成のセラミック積層体の少なくとも一方主面に配置され、前記未焼成のセラミック積層体の焼成温度では実質的に焼結しない収縮抑制用セラミックグリーンシートと、からなる複合積層体を準備する工程と、

前記複合積層体を、前記未焼成のセラミック積層体が焼結する温度であって、前記収縮抑制用セラミックグリーンシートが焼結する温度より低い温度で焼成する工程と、

焼成後の前記複合積層体から、焼成工程を経た収縮抑制用セラミックグリーンシートを除去する工程と、

を備えるセラミック多層基板の製造方法であって、前記収縮抑制用セラミックグリーンシートを除去する工程は、

前記焼成工程を経た前記複合積層体の主面上の収縮抑制用セラミックグリーンシートに、液状物および圧縮ガスを吹き付ける第1除去工程と、

前記第1除去工程を経た前記セラミック多層基板の前記主面に、セラミック粉末、液状物および圧縮ガスを吹き付ける第2除去工程と、

を備えることを特徴とする、セラミック多層基板の製造方法。

2. 前記収縮抑制用セラミックグリーンシートを除去する工程は、前記第1、第2除去工程を経た前記セラミック多層基板を超音波洗浄する第3除去工程をさらに備える、請求の範囲第1項に記載のセラミック多層基板の製造方法。

3. 前記収縮抑制用セラミックグリーンシートを除去する工程は、前記第1、第2除去工程を経た前記セラミック多層基板の主面に、液状物および圧縮ガスを吹き付ける第3除去工程をさらに備える、請求の範囲第1項に記載のセラミック多層基板の製造方法。

4. 前記第1除去工程における圧縮ガスの圧力を $147 \sim 539 \text{ kPa}$ とし、前記第2除去工程における圧縮ガスの圧力を $98 \sim 343 \text{ kPa}$ とする、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のセラミック多層基板の製造方法。

5. 前記第2除去工程における前記セラミック粉末の平均粒径を $9.5 \sim 40 \mu\text{m}$ とする、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のセラミック多層基板の製造方

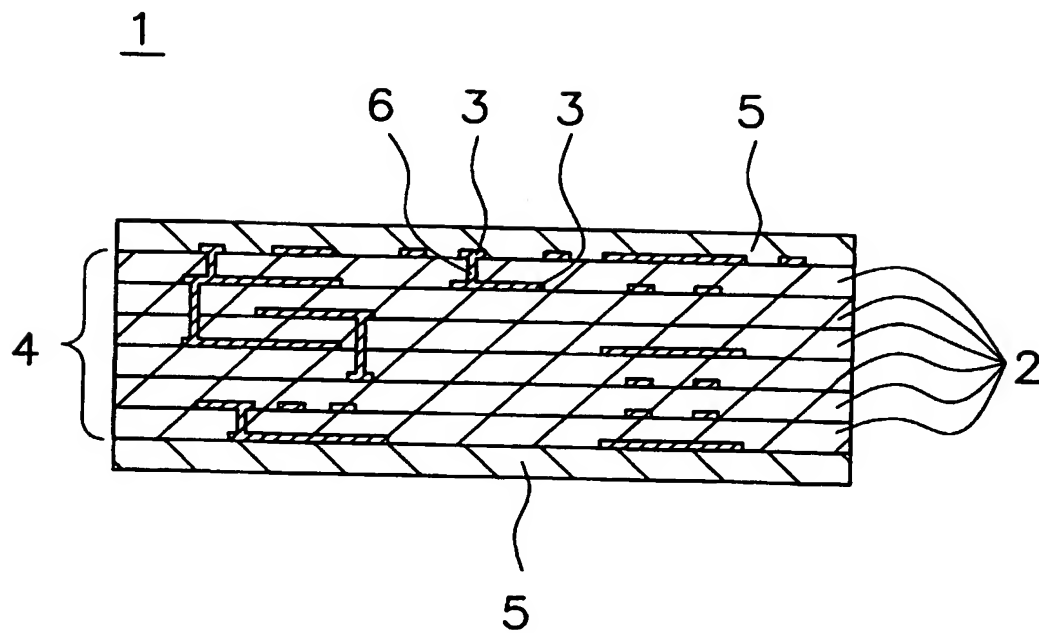
法。

6. 前記第3除去工程において、前記セラミック多層基板を、周波数：40～100 KHz、出力：0.2～2.0 W/cm²の条件下で超音波洗浄する、請求の範囲第2項に記載のセラミック多層基板の製造方法。

7. 前記第3除去工程における圧縮空気のガスを147～539 kPaとする、請求の範囲第3項に記載のセラミック多層基板の製造方法。

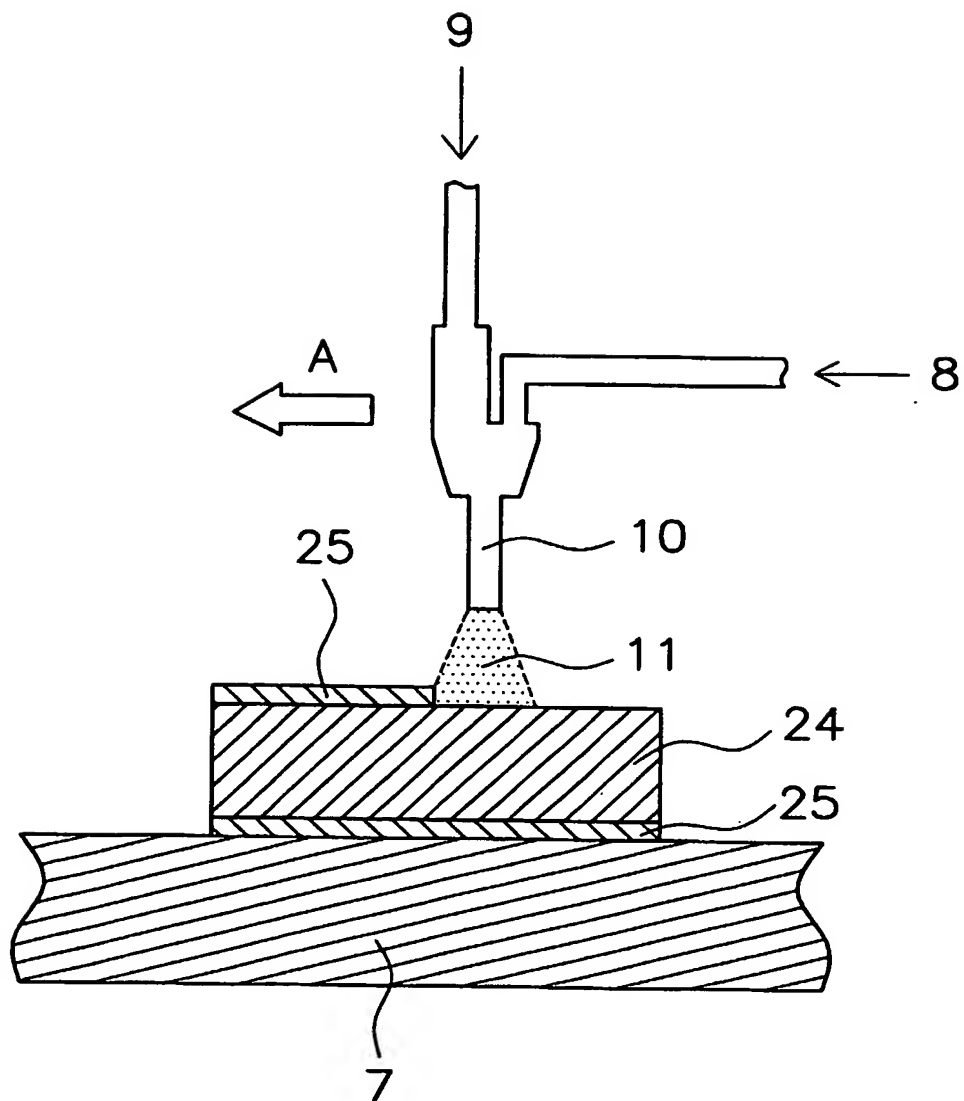
1 / 5

図 1



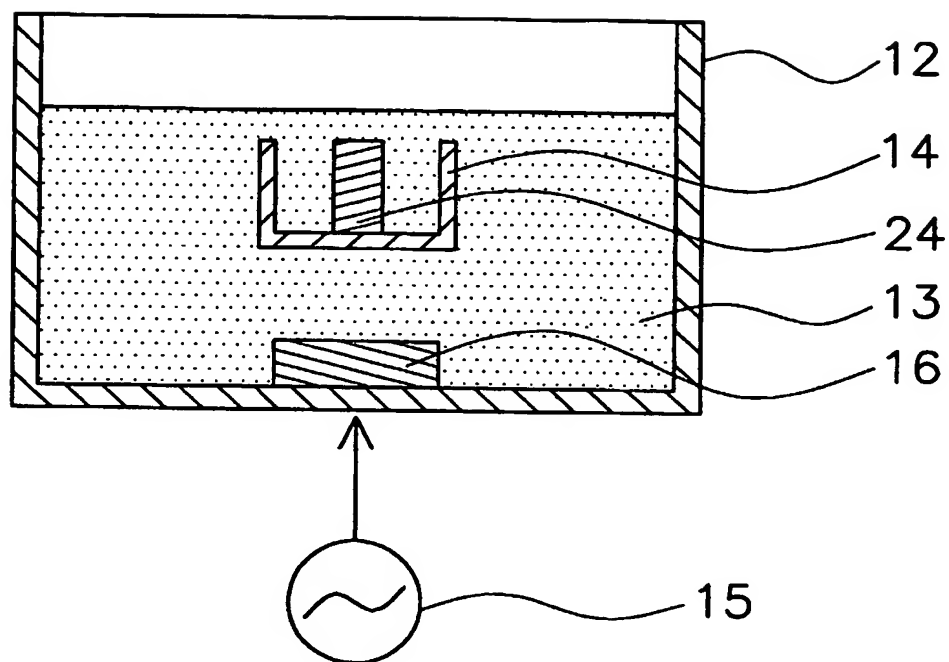
2 / 5

図 2



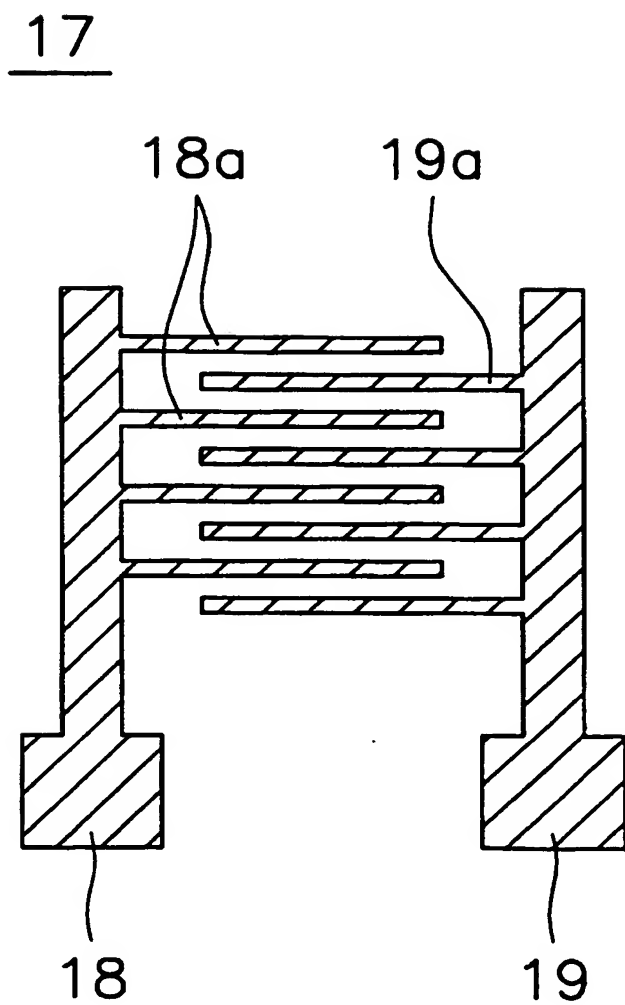
3 / 5

図 3



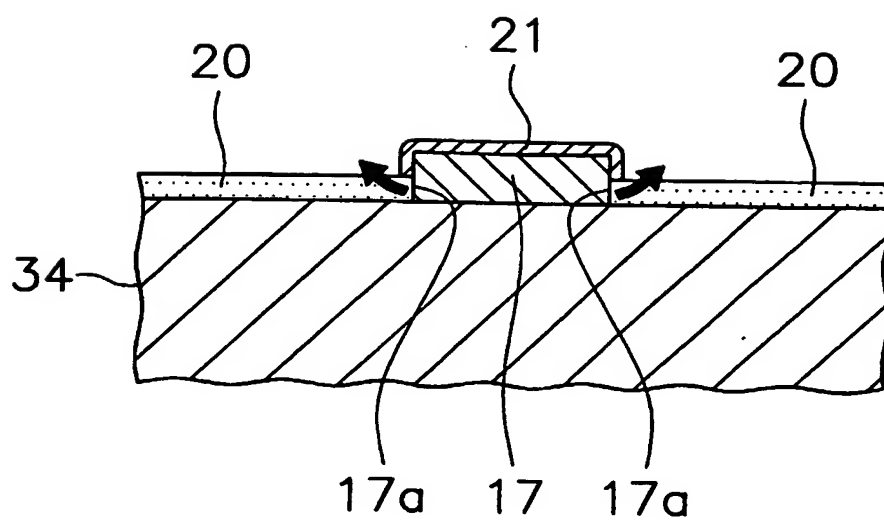
4 / 5

図 4



5 / 5

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H05K3/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H05K3/46Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-277914 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.00), Full text (Family: none)	1-7
A	EP 993242 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 12 April, 2000 (12.04.00), Full text & WO 99/56510 A1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2003 (30.09.03)Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ H05K3/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-277914 A (株式会社村田製作所) 2000. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	EP 993242 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 2000. 04. 12, 全文 & WO 99/56510 A1	1

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 09. 03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長屋 陽二郎

印

3S

8811

電話番号 03-3581-1101 内線 6161